

B2

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**



| | | |
|---|-----------|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C11D 3/39, C01B 15/10 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/14388 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Mai 1996 (17.05.96) |
|---|-----------|--|

| | |
|---|---|
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04102 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Oktober 1995 (19.10.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 39 069.6 2. November 1994 (02.11.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DE-GUSSA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEWERSDORF, Martin [DE/DE]; Kasseler Strasse 22, D-63571 Gelnhausen (DE). BERTSCH-FRANK, Birgit [DE/DE]; Scheffelstrasse 4c, D-79613 Rheinfelden (DE). KLASSEN, Claas-Jürgen [DE/DE]; Am Silberberg 19c, D-63579 Freigericht (DE). LIESER, Thomas [DE/DE]; Treuener Strasse 1, D-63457 Hanau (DE). SCHÜTTE, Rüdiger [DE/DE]; Im Goldenen Ring 11, D-63755 Alzenau (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
|---|---|

(54) Title: PERCARBONATE-CONTAINING WASHING, BLEACHING AND CLEANING AGENT COMPOSITION

(54) Bezeichnung: PERCARBONATHALTIGE WASCH-, BLEICH- UND REINIGUNGSMITTELZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract

The invention concerns washing, bleaching and cleaning agent compositions containing coated alkali metal percarbonate, in particular sodium percarbonate, and conventional components of such compositions, including in particular silicate-like builders. Compositions according to the invention, which have good stability during storage yet dissolve rapidly and thus render extension of the washing, bleaching or cleaning period unnecessary, contain an alkali metal percarbonate with an O₂* content in the composition of at least 70 %, a dissolution time of the alkali metal percarbonate in water of less than 10 minutes, determined under specific test conditions in each case, and a morphology index MI greater than 0.03, in particular greater than 0.04, in which: $MI = 0.0448 \cdot CV + 3.61 \cdot 10^6 \cdot d^{-3}$; $CV = \sigma/d$; $\sigma = \sqrt{\Sigma(d_i - d)^2 \cdot w_i / 100}$ and $d = \Sigma d_i \cdot w_i / 100$.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, enthaltend umhülltes Alkalimetallpercarbonat, insbesondere Natriumpercarbonat, und übliche Bestandteile derartiger Zusammensetzungen, darunter insbesondere silikatische Builder. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen, welche einerseits eine hohe Lagerstabilität aufweisen, sich andererseits aber rasch lösen und damit eine Verlängerung der Wasch-, Bleich- und Reinigungsdauer erübrigen, enthalten ein Alkalimetallpercarbonat mit einem O₂*-Erhalt in der Zusammensetzung von mindestens 70 %, einer Lösezeit des Alkalimetallpercarbonats in Wasser von weniger als 10 Minuten, jeweils bestimmt unter definierten Testbedingungen, und ein Morphologieindex MI größer 0,03, insbesondere größer 0,04, wobei gilt: $MI = 0,0448 \cdot CV + 3,61 \cdot 10^6 \cdot d^{-3}$; $CV = \sigma/d$; $\sigma = \sqrt{\Sigma(d_i - d)^2 \cdot w_i / 100}$ und $d = \Sigma d_i \cdot w_i / 100$.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

Percarbonathaltige Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittelzusammensetzung

5 Beschreibung

Die Erfindung richtet sich auf eine teilchenförmige Wasch-, Bleich- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, welche umhülltes Alkalimetallpercarbonat als Bleichkomponente und übliche Bestandteile eines Wasch-, Bleich- oder
10 Reinigungsmittels, darunter insbesondere silikatische Builder, enthält. Die bevorzugt umhülltes Natriumpercarbonat enthaltende Zusammensetzung weist eine hohe Lagerstabilität und eine gezielt einstellbare Freisetzung des Alkalimetallpercarbonats auf. Die Erfindung
15 richtet sich ferner auf ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung sowie auf das hierin eingesetzte Alkalimetallpercarbonat.

Aktivsauerstoffverbindungen, welche beim Lösen in Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen, finden in Wasch-, Bleich-
20 und Reinigungsmittelzusammensetzungen als Bleichkomponente breite Anwendung. Die genannten Zusammensetzungen enthalten außer der Bleichkomponente auch Gerüstsubstanzen, sogenannte Builder, wie insbesondere Zeolithe und Schichtsilikate auf Alumosilikatbasis, und üblicherweise
25 ein oder mehrere oberflächenaktive Substanzen (Tenside) sowie Bestandteile aus der Reihe alkalischer und/oder anorganischer Elektrolyte, Bleichaktivatoren, wie N-Acylverbindungen und O-Acylverbindungen, Stabilisatoren, optische Aufheller, Schauminhibitoren, Enzyme,
30 Antidepositionsmittel, Desinfektionsmittel, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe, Farbstoffe, Mittel zur Regulierung des pH-Wertes und im Falle der Reinigungsmittel auch abrasiv wirkende Stoffe.

- Während Natriumperborat-tetrahydrat und Natriumperborat-monohydrat als Bleichmittel in den genannten Zusammensetzungen seit langem eingesetzt werden, besteht in jüngerer Zeit zunehmend Interesse an borfreien
- 5 Bleichkomponenten, insbesondere an Natriumpercarbonat ($2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}_2$). Aufgrund der ungenügenden Lagerstabilität des Natriumpercarbonats in warm-feuchter Umgebung, insbesondere in Gegenwart üblicher Bestandteile der Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel, wobei besonders
- 10 silikatische Builder die Lagerstabilität mindern, kommt der Auswahl eines möglichst stabilen Natriumpercarbonats eine große praktische Bedeutung zu. Demgemäß ist die Fachwelt bemüht, Natriumpercarbonat in den genannten Zusammensetzungen in Form eines herstellungsbedingt
- 15 ausreichend stabilen Produktes oder in Form eines durch Aufbringen einer Umhüllung stabilisierten Produktes einzusetzen, um einen nicht-tolerablen Aktivsauerstoffverlust (O_a -Verlust) während der Lagerung zu vermeiden.
- 20 Stabilisiertes Natriumpercarbonat, das durch Aufbringen einer Hüllschicht auf einen Natriumpercarbonatkern erhältlich ist, ist aus vielen Dokumenten bekannt: Gemäß DE-OS 24 17 572 und DE-PS 26 22 610 enthält die stabilisierende Umhüllung Stoffe aus der Reihe
- 25 Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Natriumsilikat; gemäß US-Patent 4,325,933 läßt sich Natriumpercarbonat unter Verwendung eines Erdalkalimetallsalzes, insbesondere Magnesiumsulfat, stabilisieren. Auch Borverbindungen, wie Borsäuren (DE-PS 28 00 916), Borate (DE-OS 33 21 082) und
- 30 Perborate (DE-PS 26 51 442 und DE-PS 28 10 379) sind als Natriumpercarbonat umhüllende Stabilisatoren bekannt. Schließlich kann die stabilisierend wirkende Umhüllung auch organische Verbindungen, wie beispielsweise Fettsäuren (DE-OS 41 09 954) oder organische Polymere, etwa
- 35 Polycarboxylate und Zelluloseverbindungen (DE-OS 41 09 953) enthalten. Besonders wirksam umhüllte

Natriumpercarbonatpartikel mit einer vorzugsweise zweischichtigen Umhüllung, eine Magnesiumverbindung in der ersten Schicht und Soda sowie Alkalimetallsilikat in der zweiten Schicht, lehrt die noch nicht veröffentlichte
5 deutsche Patentanmeldung P 43 24 104.2. Eine stabilisierende Umhüllung um Natriumpercarbonat läßt sich, wie die genannten Dokumente zeigen, dadurch herstellen, daß Natriumpercarbonat mit einer eine oder mehrere
10 stabilisierende Hüllkomponenten enthaltenden wäßrigen Lösung mit Natriumpercarbonat kontaktiert und gleichzeitig oder daran anschließend Wasser verdampft wird.

In der EP-A 0 451 893 wird eine teilchenförmige bleichende Waschmittelzusammensetzung offenbart, welche ein Zeolith enthaltendes Basispulver und teilchenförmiges
15 Alkalimetallpercarbonat, insbesondere Natriumpercarbonat, enthält, wobei das Alkalimetallpercarbonat einen in diesem Dokument definierten Morphologieindex von kleiner 0,06 aufweist. Der Morphologieindex (MI) verknüpft für Kornverteilungen den mittleren Korndurchmesser und die
20 Standardabweichung der Kornverteilung gemäß der Formel $MI = 0,048 \cdot CV + 3,61 \cdot 10^6 \cdot d^{-3}$, wobei der Variationskoeffizient $CV = \sigma/d$ und $\sigma = \sqrt{\sum (d_i - d)^2 \cdot w_i} / 100$ und $d = \sum d_i \cdot w_i / 100$ ist. Gemäß diesem Dokument wird die Lagerstabilität eines Zeolith und Natriumpercarbonat
25 enthaltenden Waschmittels dann günstig beeinflusst, wenn ein Natriumpercarbonat mit einem Morphologieindex von kleiner 0,06, dies entspricht einem Produkt mit einem mittleren Korndurchmesser von größer etwa 0,4 mm, zugegen ist. In diesem Dokument wird ferner darauf hingewiesen, daß
30 bei Verwendung eines Natriumpercarbonats mit einem Morphologieindex von kleiner 0,06, vorzugsweise kleiner 0,04 und insbesondere kleiner 0,03 eine ausreichende Lagerstabilität der Waschmittelzusammensetzung erzielt und damit die Verwendung eines gegebenenfalls aufwendig

herzustellenden umhülltem Natriumpercarbonats überflüssig wird.

Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung haben handelsübliches, nicht-umhülltes Natriumpercarbonat mit

5 unterschiedlichem Morphologieindex - gemäß der Definition in der EP-Anmeldung 0 451 893 - in Abmischung mit einem handelsüblichen Waschmittelturmpulvers bezüglich ihrer Lagerstabilität untersucht. Bestimmt wurde der O_a -Erhalt nach 2-, 4- und 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 %

10 relativer Feuchte, wobei zu Kontrollzwecken jeweils eine analoge, bezüglich des O_a -Gehalts gleiche Zusammensetzung, enthaltend Natriumperborat-monohydrat anstelle Natriumpercarbonat, mitgetestet wurde: Innerhalb der ersten 4 Wochen nimmt der O_a -Erhalt der Zusammensetzungen in

15 Übereinstimmung mit dem genannten EP-Dokument ab; bei 8-wöchiger Lagerung ist jedoch keine Übereinstimmung mit der Lehre des genannten EP-Dokuments zu erkennen. Es wurde ferner festgestellt, daß auch unter Verwendung eines Natriumpercarbonats mit einem sehr niedrigen

20 Morphologieindex, hergestellte Waschmittel keine ausreichende Langzeitstabilität - gemessen am O_a -Erhalt - aufweisen. Untersuchungen zeigten, daß sich durch Verwendung von umhülltem Natriumpercarbonat als Bleichkomponente in Waschmittelzusammensetzungen eine

25 wesentlich höhere Lagerstabilität erzielen läßt, als dies durch die Auswahl eines nicht-umhüllten Natriumpercarbonats mit niedrigem Morphologieindex möglich ist. Schließlich wurde bei umhülltes Natriumpercarbonat enthaltenden Waschmittelzusammensetzungen während der ersten 4 Wochen

30 Lagerzeit praktisch keine Abhängigkeit der Stabilität vom Morphologieindex des umhüllten Natriumpercarbonats beobachtet; lediglich nach 8-wöchiger Lagerung zeigen sich die erwarteten, vom Morphologieindex abhängigen Stabilitätsunterschiede. Die Vergleichsbeispiele belegen

35 die zuvor dargestellten Befunde. Obgleich somit Waschmittelzusammensetzungen mit umhülltem

Natriumpercarbonat als Bleichkomponente auch unter feuchtwarmen Lagerbedingungen eine befriedigende Lagerstabilität aufweisen, haftet ihnen ein anderer Nachteil an, nämlich eine zu lange Lösezeit als Bleichkomponente: Gerade
5 besonders lagerstabile Produkte, wie insbesondere durch Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellte und anschließend umhüllte Natriumpercarbonate sowie Percarbonate mit höherem Anteil an löslichkeitsmindernden Hüllkomponenten, etwa Alkalisilikaten, weisen eine
10 Lösezeit, bestimmt unter definierten Lösebedingungen in Wasser, von weit über 10 Minuten, teilweise über 30 Minuten, auf. Diese verlängerte Lösezeit ist unerwünscht, da sie eine verlängerte Waschzeit erforderlich macht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist demgemäß, umhüllte
15 Alkalimetallpercarbonat enthaltende Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, welche einerseits eine hohe Lagerstabilität bezüglich des O_2 -Erhalts aufweisen, andererseits aber keine Verlängerung der Wasch-, Bleich- und Reinigungszeit erforderlich machen.
20 Das in den Zusammensetzungen enthaltene umhüllte Alkalimetallpercarbonat muß sich also in weniger als 10 Minuten lösen. Vorzugsweise sollte auch ein Weg aufgezeigt werden, wie die Lösezeit des umhüllten Alkalimetallpercarbonats in den Zusammensetzungen
25 zuverlässig zwischen etwa 1/2 Minute bis weniger als 10 Minuten eingestellt werden kann.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich der Morphologieindex eines umhüllten Alkalimetallpercarbonats, das in Gegenwart von üblichen Wasch- oder
30 Bleichmittelkomponenten die gewünschte Aktivsauerstoffstabilität aufweist, als Auswahlkriterium für ein in der gewünschten Lösezeit lösliches umhülltes Alkalimetallpercarbonat eignet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine
35 teilchenförmige Wasch-, Bleich- oder

Reinigungsmittelzusammensetzung, enthaltend umhülltes Alkalimetallpercarbonat und übliche Wasch-, Bleich- oder Reinigungsmittelbestandteile, insbesondere silikatische Builder, mit einem O_a^* -Erhalt der Zusammensetzung nach

5 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte von mindestens 70 %, wobei der O_a^* -Erhalt das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des O_a -Erhalts der Zusammensetzung zum O_a -Erhalt einer in gleicher Weise gelagerten O_a -gleichen analogen Zusammensetzung mit Natriumperborat-

10 monohydrat anstelle des umhüllten Natriumpercarbonats ist, einer Lösezeit des umhüllten Alkalimetallpercarbonats von weniger als 10 Minuten, gemessen als Lösezeit für 95 %ige Auflösung in Wasser bei 15 °C und einer Konzentration von 2 g/l Wasser, und einem Morphologieindex MI des umhüllten

15 Alkalimetallpercarbonats von größer 0,03, wobei MI durch die Formel $MI = 0,0448 \cdot CV + 3,61 \cdot 10^6 \cdot d^{-3}$, der Variationskoeffizient CV durch die Formel $CV = \sigma/d$, die mittlere Korngröße d durch die Formel $d = \sum d_i \cdot w_i / 100$ und die Standardabweichung σ durch die Formel $\sigma = \sqrt{\sum (d_i - d)^2 \cdot w_i} / 100$

20 definiert sind, worin d_i für die mittlere Partikelgröße (arithmetisches Mittel zwischen zwei Sieben) der Korngrößenfraktion i und w_i für den Gewichtsanteil dieser Fraktion stehen und die Fraktionen aus der Siebung unter Verwendung von Sieben im etwa 0,1 mm-Abstand von 0,1 bis

25 0,8 mm und eines 1,0 mm Siebes erhalten werden.

Bei ausreichender Umhüllung eines Alkalimetallpercarbonats ist seine Lagerstabilität (O_a -Erhalt) in einer Waschmittelzusammensetzung praktisch nicht mehr vom Morphologieindex abhängig; mit abnehmendem Morphologieindex

30 innerhalb des beanspruchten Bereichs nimmt aber die Lösezeit des umhüllten Alkalimetallpercarbonats signifikant zu. Durch die Auswahl eines ausreichend lagerstabilen umhüllten Alkalimetallpercarbonats mit einem bestimmten Morphologieindex ist es möglich, zu anspruchsgemäßen

35 Zusammensetzungen zu gelangen, in welchen sich das umhüllte Alkalimetallpercarbonat innerhalb der gewünschten Zeit

löst. Bevorzugte Zusammensetzungen enthalten umhülltes Alkalimetallpercarbonat, dessen Kern durch Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellt wurde. Der erfindungsgemäßen Lehre, zum Zweck des Erhalts einer ausreichend kurzen

5 Lösezeit ein Percarbonat mit einem MI von größer 0,03 auszuwählen, kommt bei Wirbelschicht-Sprühgranulaten besondere Bedeutung zu. Es ist zweckmäßig, bereits bei der Herstellung des Alkalimetallpercarbonatkerns durch Wirbelschicht-Sprühgranulation die Bedingungen so zu

10 wählen, daß ein MI-Wert von größer 0,03 resultiert.

Figur 1/1 zeigt den Zusammenhang zwischen der Lösezeit der beispielhaft untersuchten umhüllten Natriumpercarbonate mit dem Morphologieindex: Bei einem Morphologieindex im Bereich um 0,03 bis 0,04 zeigen die Kurven einen Wendepunkt.

15 Erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise umhülltes Natriumpercarbonat der Formel $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ mit einem Morphologieindex von größer 0,04; Zusammensetzungen mit einer sehr kurzen Lösezeit enthalten ein umhülltes Alkalimetallpercarbonat mit einem

20 Morphologieindex von größer 0,06.

Erfindungsgemäße Wasch-, Bleich- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten umhülltes Alkalimetallpercarbonat, vorzugsweise umhülltes Natriumpercarbonat. Eine stabilisierende Umhüllung

25 aufweisende Natriumpercarbonatpartikel sind aus zahlreichen Dokumenten bekannt - beispielhaft wird auf die einleitend genannten Dokumente verwiesen. Bevorzugte erfindungsgemäß einsetzbare umhüllte Natriumpercarbonatpartikel weisen einen Kern aus Natriumpercarbonat und eine Umhüllung aus

30 einer oder mehreren Verbindungen in wasserfreier oder Hydratform aus der Reihe Soda, Natriumbicarbonat, Alkali- und Erdalkalimetallsalze von Mineralsäuren, insbesondere Natrium- und Magnesiumsulfat, Alkalimetall- und Erdalkalimetallsilikate, Alkalimetallborate und -perborate

35 auf. Eine besonders wirksame Umhüllung, welche zu einer

hohen Lagerstabilität, d.h. einem geringen Aktivsauerstoffverlust während der Lagerung des umhüllten Natriumpercarbonats in Gegenwart von Waschmittelbestandteilen führt, basiert auf einer

5 Kombination aus Soda, Natriumsulfat und Wasserglas oder einer Kombination aus Magnesiumsulfat, Soda und Wasserglas, wobei die genannten Stoffe in einer oder in mehreren Schichten angeordnet sein können. Die Hüllmenge richtet sich nach dem gewünschten Stabilisierungseffekt: Mit

10 zunehmender Hüllmenge nimmt die Lagerstabilität zu, andererseits aber die Wasserlöslichkeit, insbesondere wenn die Umhüllung Alkalimetallsilikat enthält, ab. Da durch die Hüllmenge auf dem Natriumpercarbonatkern der Aktivsauerstoffgehalt des umhüllten Produktes abnimmt, wird

15 die Hüllmenge in der Regel unterhalb 25 Gew.-%, bezogen auf den Natriumpercarbonatkern, liegen, vorzugsweise unter 15 Gew.-%. Obgleich bereits eine Hüllmenge unterhalb 1 Gew.-% zu einer merklichen Stabilitätssteigerung führen kann, enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden umhüllten

20 Natriumpercarbonatpartikel vorzugsweise eine Hüllmenge von mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf den Natriumpercarbonatkern. Um einerseits den Erfordernissen an die Lagerstabilität gerecht zu werden, andererseits ein Produkt mit einem möglichst hohen Aktivsauerstoffgehalt in

25 den Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittelzusammensetzungen einsetzen zu können, wird die Hüllmenge vorzugsweise 2 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf den Natriumpercarbonatkern, ausmachen.

Die anspruchsgemäß definierte Lösezeit gibt an, in welcher

30 Zeit sich 95 % des umhüllten Alkalimetallpercarbonats bei einer Konzentration von 2 g/l bei 15 °C in Wasser gelöst haben, wobei während der Untersuchung gerührt wird. Die Bestimmung erfolgt zweckmäßigerweise konduktometrisch.

Ein wesentliches Qualitätskriterium für eine Wasch-,

35 Bleich- sowie Reinigungsmittelzusammensetzung, welche eine

Aktivsaauerstoffverbindung als Bleichmittel enthält, ist deren Lagerstabilität. Die Lagerstabilität der Bleichkomponente, hier also des umhüllten Alkalimetallpercarbonats, wird in erheblichem Umfang von

5 den in diesen Zusammensetzungen enthaltenen üblichen Bestandteilen beeinflusst; besonders stabilitätsmindernd sind silikatische Builder, wie Zeolithe und Schichtsilikate auf Alumosilikatbasis. Demgemäß wird die Lagerstabilität der Zusammensetzung durch den Aktivsaauerstofferhalt

10 (O_a -Erhalt) nach 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte bestimmt. Für einen Qualitätsvergleich hat es sich als zweckmäßig erwiesen, parallel zur Lagerung erfindungsgemäßer Zusammensetzungen jeweils eine analoge Zusammensetzung dem Lagertest zu unterziehen, wobei sich

15 die analoge Zusammensetzung nur dadurch von der erfindungsgemäßen Zusammensetzung unterscheidet, daß sie anstelle des umhüllten Alkalimetallpercarbonats Natriumperborat-monohydrat enthält, und zwar in einer Menge, welche zu dem gleichen Aktivsaauerstoffgehalt führt.

20 Natriumperborat-monohydrat enthaltende Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel zeigen eine für die Praxis völlig ausreichende Lagerstabilität, so daß man die Stabilität einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit derjenigen einer Natriumperborat-monohydrat enthaltenden analogen

25 Zusammensetzung in Beziehung setzen kann: Der anspruchsgemäße O_a^* -Erhalt ist demgemäß das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des O_a -Erhalts der erfindungsgemäßen Zusammensetzung durch den O_a -Erhalt der analogen Natriumperborat-monohydrat enthaltenden

30 Zusammensetzung. Anspruchsgemäße Zusammensetzungen weisen einen O_a^* -Erhalt von mindestens 70 %, vorzugsweise mindestens 80 % und besonders bevorzugt mindestens 90 % auf.

Die erfindungsgemäßen Wasch-, Bleich- und

35 Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten außer einem umhüllten Alkalimetallpercarbonat übliche Wasch-, Bleich-

- oder Reinigungsmittelbestandteile, wie sie eingangs bereits erwähnt wurden. Ein Hauptbestandteil der Zusammensetzungen sind oberflächenaktive Mittel aus der Reihe der kationischen, anionischen, nicht-ionischen, amphoteren und
- 5 ampholytischen oberflächenaktiven Mittel. Eine weitere Hauptkomponente sind die bereits erwähnten Builder, wobei alumosilikatistische Waschmittelbuilder aus der Reihe der Zeolithe, Schicht- oder Disilikate bevorzugt sind; weitere Builder sind beispielsweise Polyphosphate,
- 10 Aminopolyessigsäuren und Aminopolyphosphonsäuren, Polyoxycarbonsäuren sowie biologisch abbaubare Polymere, bevorzugt solche auf der Basis nachwachsender Rohstoffe. Phosphathaltige Builder sind heute weniger bevorzugt. Häufig enthalten die Zusammensetzungen auch alkalische und
- 15 anorganische Elektrolyte, wie beispielsweise Alkanolamine und Silikate, Carbonate und Sulfate. Zusammensetzungen, welche bei niedriger Temperatur wirksam waschen, bleichen oder reinigen sollen, enthalten ferner Bleichaktivatoren, etwa solche aus der Reihe der N-Acylverbindungen und
- 20 O-Acylverbindungen, wie beispielsweise Tetraacetylethylendiamin (TAED) und Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS).

- Eine erfindungsgemäße Wasch- und Bleichmittelzusammensetzung setzt sich etwa wie folgt
- 25 zusammen: 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, anionische und/oder nicht-ionische Tenside; 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, silikatistische Waschmittelbuilder; 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, organische Builder; 2 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise
- 30 10 bis 25 Gew.-%, umhülltes Alkalimetallpercarbonat; 0,3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, Bleichaktivatoren, ferner alkalische und anorganische Elektrolyte, bei Bedarf Enzyme, und übliche Hilfsstoffe sowie Wasser.

- Reine Bleichmittel, wie sie als Zusatzmittel für bleichmittelfreie Waschmittel zur Anwendung gelangen können, enthalten üblicherweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 15 bis 70 Gew.-%, umhülltes
- 5 Alkalimetallpercarbonat; 2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, Bleichaktivatoren; 0 bis 40 Gew.-% pH-regulierende Mittel, ferner übliche Hilfsstoffe und Wasser. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten im allgemeinen Tenside, Builder, umhülltes Alkalimetallpercarbonat und
- 10 Aktivatoren; scheuernde Reinigungsmittel enthalten zusätzlich abrasiv wirkende Bestandteile.

- Erfindungsgemäße Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittelzusammensetzungen lassen sich durch homogenes Mischen von umhülltem Alkalimetallpercarbonat mit
- 15 üblichen Wasch-, Bleich- beziehungsweise Reinigungsmittelbestandteilen, welche in einzelner oder bereits vorgemischter Form vorliegen können, herstellen. Bei der vorgemischten Form handelt es sich zweckmäßigerweise um ein sprühgetrocknetes Produkt, das
- 20 wesentliche Bestandteile der Zusammensetzung bereits enthält; zur Herstellung einer Waschmittelzusammensetzung eignet sich demgemäß ein durch Sprühtrocknung oder Aufbaugranulation hergestelltes bleichmittelfreies Waschmittelturmpulver. Das erfindungsgemäße Verfahren ist
- 25 dadurch gekennzeichnet, daß ein teilchenförmiges, umhülltes Alkalimetallpercarbonat mit einem Morphologieindex von größer 0,03, einer Lösezeit von kleiner 10 Minuten und einer Aktivsauerstoffstabilität entsprechend einem O_a^* -Erhalt der Zusammensetzung von mindestens 70 %,
- 30 vorzugsweise über 80 % und insbesondere über 90 %, bestimmt nach 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte, einsetzt, wobei der Morphologieindex, die Lösezeit und der O_a^* -Erhalt, wie vorstehend erörtert, definiert sind. Außer dem homogenen Mischen kann das
- 35 Herstellverfahren auch weitere übliche Verfahrensschritte umfassen, etwa eine Granulierung oder Perlung der homogen

gemischten Zusammensetzung, etwa mittels bekannter Preßagglomeration oder Extrusion. Das bei der Herstellung einzusetzende umhüllte Alkalimetallpercarbonat weist vorzugsweise einen Morphologieindex von größer 0,04 und
5 insbesondere größer 0,06 auf.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung richtet sich auf umhülltes Alkalimetallpercarbonat mit einem Morphologieindex von größer 0,03 und einer Lösezeit von weniger als 10 Minuten und einem O_a^* -Erhalt in einer
10 silikatische Builder enthaltenen Waschmittelzusammensetzung von mindestens 70 % nach 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte, wobei der Morphologieindex, die Lösezeit und der O_a^* -Erhalt, wie vorstehend beschrieben, definiert sind, zur Verwendung in Wasch-, Bleich- und
15 Reinigungsmittelzusammensetzungen. Ein umhülltes Alkalimetallpercarbonat, wie insbesondere umhülltes Natriumpercarbonat, mit den vorgenannten Eigenschaften ist erhältlich, indem ein Alkalimetallpercarbonat, vorzugsweise eines durch Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellten
20 Alkalimetallpercarbonats, mit einem geringeren Morphologieindex als demjenigen des herzustellenden Produktes in an sich bekannter Weise umhüllt wird, beispielsweise durch Aufsprühen einer oder mehrerer Hüllkomponenten enthaltenden Lösungen auf dieses
25 Alkalimetallpercarbonat in der Wirbelschicht und Verdampfen des Wassers. Alternativ hierzu kann ein bereits umhülltes Alkalimetallpercarbonat mit der gewünschten ausreichenden Aktivsauerstoffstabilität, jedoch einem kleineren Morphologieindex und damit einer längeren Lösezeit
30 gegenüber den geforderten Daten des herzustellenden Produkts, durch Fraktionierung mittels Sieben erhalten. Bevorzugtes umhülltes Natriumpercarbonat ist im wesentlich phosphor- und chloridfrei.

Wie bereits dargestellt, zeigen die erfindungsgemäßen
35 Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittelzusammensetzungen bei

hoher Aktivsauerstoffstabilität eine Lösezeit von weniger als 10 Minuten. Es ist ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, daß die Lösezeit des in ihnen enthaltenen umhüllten Alkalimetallpercarbonats

5 gezielt eingestellt werden kann, indem der Morphologieindex als Auswahlkriterium herangezogen wird. Die Steuerung der Freisetzung des Alkalimetallpercarbonats ist insbesondere dann von Interesse, wenn die Zusammensetzung

oxidationsempfindliche Enzyme enthält: In derartigen Fällen

10 ist erwünscht, daß die Enzyme innerhalb der ersten wenigen Minuten während des Waschens, Bleichens oder Reinigens ihre Wirkung voll entfalten können, bevor das sich auflösende Alkalimetallpercarbonat Wasserstoffperoxid freisetzt und die Wirkung des Enzyms durch Oxidation hemmt. Durch die

15 Auswahl des Morphologieindex kann daher die gewünschte Lösezeit im Bereich von kleiner 10 Minuten eingestellt werden.

Durch die erfindungsgemäß mögliche kurze Lösezeit des Alkalimetallpercarbonats von weniger als 10 und

20 insbesondere weniger als 4 Minuten in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erübrigt sich eine Verlängerung der Wasch-, Bleich- und Reinigungsdauer gegenüber Zusammensetzungen, welche anstelle eines Alkalimetallpercarbonats Natriumperborat-monohydrat

25 enthalten, ohne daß eine geringere Lagerstabilität hingenommen werden muß.

Anhand der nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiele

a) Bestimmung der Lagerstabilität in
Waschmittelabmischungen:

- 5 Ein phosphatfreies aber zeolithhaltiges
Waschmittelpulver, Aktivator TAED und ein umhülltes
beziehungsweise nicht-umhülltes Natriumpercarbonat
(NaPc) beziehungsweise Natriumperborat-monohydrat
(Pbmh) als Standard und Bezugsbleichmittel werden in
10 einer solchen Menge gemischt, daß das Gemisch 5 % TAED
enthält und der O_a -Gehalt etwa 2,35 Gew.-% beträgt.
Bestandteile im Waschmittelpulver in Gew.-%:
- | | | |
|----|-----------------------|-----|
| | Anionische Tenside | 12 |
| | Nichtionische Tenside | 8 |
| 15 | Zeolith A | 36 |
| | Soda | 10 |
| | Na-silikate | 3 |
| | Rest incl. Feuchte | 31. |

800 g des jeweiligen Gemischs werden in handelsüblichen, wasserabweisend imprägnierten und verklebten Ei-Waschmittelpaketen bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte im Klimaschrank gelagert. Pro Entnahmetermin - nach 2, 4 und 8 Wochen - wird ein Paket gelagert. Der O_a -Gehalt wird in üblicher Weise permanganometrisch bestimmt; aus dem Ausgangs- O_a -Gehalt und dem O_a -Gehalt nach 2, 4 und 8 Wochen wird der jeweilige O_a -Erhalt in % ermittelt. Der auf den Standard bezogene O_a^* -Erhalt errechnet sich gemäß der Formel: O_a^* -Erhalt = $\frac{O_a - \text{Erhalt}(NaPc)}{O_a - \text{Erhalt}(Pbmh)} \cdot 100$. Der O_a -Erhalt des Standards mit Pbmh lag bei allen Beispielen und Vergleichsbeispielen im Bereich zwischen 89 und 93 %.

b) Bestimmung der Lösezeit:

15

2 g umhülltes Natriumpercarbonat werden in 1 l Wasser von 15 °C gerührt; die Lösezeit wird definiert als die Zeit, zu welcher 95 % gelöst sind; die Bestimmung erfolgt konduktometrisch.

20 c) Bestimmung des Morphologieindex (MI):

Das zu bestimmende Produkt wird unter Verwendung von Sieben der Nennwerte (mm) 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,71; 0,8 und 1,0 und bei Bedarf (Vergleichsbeispiele) zusätzlich 1,25 und 1,4 mm gesiebt. Die Fraktionen werden ausgewogen, und hieraus wird gemäß der Formel der MI ermittelt.

d) Nicht-umhülltes Natriumpercarbonat wurde, sofern nicht anders angegeben, gemäß DE-Patentanmeldung P 43 29 205.4 durch Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellt, wobei eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wäßrige Natriumcarbonatlösung, welche keinen phosphorhaltigen Kristallisationsinhibitor enthalten, mit Hilfe einer

Dreistoffzerstäuberdüse mit einem verlängerten Zentralrohr und externer Mischung der Lösungen in eine Wirbelschicht, die Keime enthält, deren Abmessungen geringer sind als die der herzustellenden Granulatteilchen, gesprüht werden und gleichzeitig Wasser bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von 40 bis 95 °C verdampft wird.

Sofern der gewünschte Morphologieindex nicht unmittelbar durch die Wahl der Betriebsparameter erzielt wird, werden gewünschte Produkte durch Fraktionierung (Siebung) erhalten.

e) Umhülltes Natriumpercarbonat:

In einem Wirbelschichttrockner werden auf eine unter Verwendung der Trocknungsluft (Zulufttemperatur 100 bis 110 °C) aufgebaute Wirbelschicht aus dem zu umhüllenden Natriumpercarbonat (NaPc) hintereinander die Hüllkomponenten enthaltenden wäßrigen Lösungen aufgesprüht - zunächst eine MgSO_4 -Lösung (20 Gew.-% MgSO_4), anschließend eine kombinierte Na_2CO_3 /Natriumsilikat-Lösung (20 Gew.-% Na_2CO_3 , 8 Gew.-% Natriumsilikat ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ etwa 3,5 : 1)). Die Temperatur der Wirbelschicht wird im Bereich von 50 bis 60 °C gehalten, nachgetrocknet wird bei 80 bis 90 °C. Das Aufsprühen der Lösungen erfolgt unter Verwendung von üblichen Zweistoffdüsen mit Luft als Treibmittel.

Vergleichsbeispiele VB1 und VB2

Nicht-umhülltes, handelsübliches Natriumpercarbonat, hergestellt durch ein Kristallisationsverfahren, mit unterschiedlichem Morphologieindex MI wurde bezüglich des O_a -Erhalts während der Lagerung getestet. Die Ergebnisse des O_a -Erhalts folgen aus der Tabelle 1.

Tabelle 1O_a-Erhalt (%)

| VB1 | a | b | c | d |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| MI | 0,022 | 0,033 | 0,053 | 0,063 |
| Start | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 2 Wo. | 62 | 59 | 52 | 48 |
| 4 Wo. | 40 | 35 | 31 | 29 |
| 8 Wo. | 13 | 10 | 19 | 18 |

Wo. = Wochen Lagerdauer bei 30 °C und 80 % relativer
5 Feuchte

Die Lagerzeitstabilität des nicht-umhüllten Natriumpercarbonats ist, unabhängig vom MI, nicht ausreichend.

- 10 Umhülltes Natriumpercarbonat - handelsübliches durch Kristallisation hergestelltes Natriumpercarbonat wurde stabilisiert mit 4 Gew.-% MgSO₄, 4 Gew.-% Soda und 1,6 Gew.-% Wasserglas - wurde bezüglich des O_a-Erhalts getestet. Die Ergebnisse folgen aus Tabelle 2.

Tabelle 2

| VB2 | a | b | c | d |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| MI | 0,023 | 0,034 | 0,052 | 0,063 |
| Start | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 2 Wo. | 89 | 86 | 87 | 85 |
| 4 Wo. | 78 | 73 | 73 | 72 |
| 8 Wo. | 57 | 49 | 46 | 42 |

Der Einfluß des MI auf den O_a -Erhalt ist zunächst kaum erkennbar, erst nach 8 Wochen zeigten sich deutliche
5 Unterschiede.

Beispiele 1 bis 3

Natriumpercarbonat ($NaPc$), hergestellt gemäß der allgemeinen Vorschrift in Absatz d), wurde gemäß Absatz e)
10 umhüllt. Das Gewichtsverhältnis $MgSO_4$ zu Soda zu Natriumsilikat betrug stets 5 zu 5 zu 2. Die Tabellen 3, 4 und 5 zeigen die Ergebnisse der Bestimmung des MI, der Lösezeit, der Schüttdichte (S_d), des Ausgangs- O_a -Wertes, des O_a -Erhalts nach 8 Wochen Lagerung bei 30 °C und 80 %
15 relativer Feuchte sowie die Siebanalyse. Mit zunehmendem MI nimmt die Lösezeit ab, ohne daß der O_a -Erhalt gemindert wird.

In Beispiel 1 betrug die Hüllmenge insgesamt 12 %, in Beispiel 2 6 % und in Beispiel 3 4 %, jeweils bezogen auf
20 den Natriumpercarbonatkern.

Tabelle 3: NaPc mit 12 % Stabilisierungsmaterial

| Nr. | MI | Löse zeit Min. | Sd g/l | Oa % | Oa- Erhalt nach 8 Wo. in % | Siebanalyse Anteil in % auf Sieb in mm | | | | | | | | | | | |
|-----|-------|----------------------|-----------|---------|-------------------------------------|--|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| | | | | | | 1,4 | 1,25 | 1,0 | 0,8 | 0,71 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0 |
| 1-1 | 0,014 | 34 | 980 | 11,3 | 91 | 0 | 0 | 15 | 56 | 7 | 14 | 6 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1-2 | 0,017 | 34 | 960 | 11,4 | 92 | 0 | 0 | 0 | 20 | 31 | 37 | 8 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 1-3 | 0,026 | 32 | 990 | 11,4 | 93 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 6 | 82 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1-4 | 0,036 | 29 | 1000 | 11,6 | 90 | 0 | 0 | 3 | 11 | 8 | 20 | 19 | 16 | 14 | 8 | 1 | 0 |
| 1-5 | 0,036 | 22 | 1020 | 12,1 | 91 | 0 | 0 | 0 | 2 | 7 | 25 | 36 | 26 | 3 | 1 | 0 | 0 |
| 1-6 | 0,048 | 7,2 | 1070 | 11,3 | 91 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 19 | 59 | 19 | 3 | 0 | 0 |
| 1-7 | 0,051 | 6,2 | 1060 | 11,4 | 90 | - | - | 0 | 0 | 5 | 10 | 22 | 31 | 20 | 9 | 2 | 1 |
| 1-8 | 0,064 | 2,5 | 1050 | 11,6 | 88 | - | - | 0 | 0 | 2 | 8 | 15 | 30 | 25 | 15 | 5 | 0 |
| 1-9 | 0,075 | 2,0 | 1060 | 11,3 | 87 | - | - | - | - | - | 5 | 15 | 25 | 30 | 20 | 5 | 0 |

Tabelle 4: NaPc mit 6 % Stabilisierungsmaterial

| Siebanalyse Anteil in % auf Sieb in mm | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------|----------------------|-----------|---------|-------------------------------------|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| Nr. | MI | Löse zeit Min. | Sd g/l | Oa % | Oa- Erhalt nach 8 Wo. in % | 1,4 | 1,25 | 1,0 | 0,8 | 0,71 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0 |
| 2-1 | 0,015 | 11 | 1000 | 11,9 | 88 | 0 | 0 | 3 | 66 | 6 | 12 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 2-2 | 0,024 | 10,5 | 930 | 13,4 | 87 | - | 4 | 6 | 16 | 10 | 26 | 27 | 10 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 2-3 | 0,030 | 8,6 | 1110 | 13,0 | 86 | 0 | 0 | 1 | 3 | 6 | 32 | 32 | 18 | 6 | 1 | 1 | 0 |
| 2-4 | 0,041 | 4,6 | 1080 | 13,2 | 88 | - | 0 | 1 | 5 | 6 | 17 | 25 | 19 | 17 | 9 | 1 | 0 |
| 2-5 | 0,044 | 4,2 | 1060 | 12,7 | 89 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 29 | 44 | 21 | 1 | 0 | 0 |
| 2-6 | 0,049 | 3,9 | 1050 | 12,9 | 86 | - | - | 0 | 0 | 5 | 10 | 25 | 30 | 18 | 10 | 2 | 0 |
| 2-7 | 0,054 | 2,1 | 1070 | 12,8 | 87 | - | - | 0 | 0 | 4 | 9 | 17 | 33 | 25 | 10 | 2 | 0 |
| 2-8 | 0,066 | 1,2 | 1040 | 13,1 | 89 | - | - | 0 | 0 | 2 | 5 | 14 | 22 | 35 | 20 | 8 | 0 |
| 2-9 | 0,071 | 1,0 | 1050 | 13,0 | 86 | - | - | 0 | 0 | 2 | 7 | 15 | 20 | 32 | 20 | 4 | 0 |
| 2-10 | 0,075 | 0,9 | 1060 | 12,8 | 88 | - | - | 0 | 0 | 2 | 5 | 14 | 27 | 35 | 15 | 2 | 0 |
| 2-11 | 0,081 | 0,9 | 1050 | 12,9 | 87 | - | - | 0 | 0 | 0 | 2 | 15 | 27 | 32 | 16 | 6 | 2 |

Tabelle 5: NaPc mit 4 % Stabilisierungsmaterial

| Siebanalyse Anteil in % auf Sieb in mm | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------|----------------------|-----------|---------|-------------------------------------|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| Nr. | MI | Löse zeit Min. | Sd g/l | Oa % | Oa- Erhalt nach 8 Wo. in % | 1,4 | 1,25 | 1,0 | 0,8 | 0,71 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0 |
| 3-1 | 0,027 | 10,3 | 960 | 13,7 | 86 | - | 0 | 0 | 4 | 13 | 31 | 31 | 15 | 5 | 1 | 0 | 0 |
| 3-2 | 0,032 | 8,7 | 960 | 13,5 | 84 | - | 0 | 0 | 3 | 10 | 25 | 28 | 20 | 12 | 2 | 0 | 0 |
| 3-3 | 0,042 | 4,2 | 970 | 13,6 | 83 | - | - | - | 2 | 8 | 15 | 32 | 17 | 15 | 8 | 3 | 0 |
| 3-4 | 0,055 | 2,3 | 990 | 13,4 | 85 | - | - | 0 | 0 | 5 | 10 | 25 | 27 | 12 | 15 | 6 | 0 |
| 3-5 | 0,068 | 1,8 | 1030 | 13,5 | 84 | - | - | - | 0 | 2 | 7 | 15 | 28 | 25 | 17 | 6 | 0 |
| 3-6 | 0,074 | 0,8 | 1020 | 13,6 | 86 | - | - | - | - | 0 | 5 | 10 | 35 | 26 | 19 | 5 | 0 |
| 3-7 | 0,091 | 0,8 | 1050 | 13,7 | 84 | - | - | - | 0 | 0 | 2 | 7 | 29 | 36 | 17 | 7 | 2 |

Patentansprüche

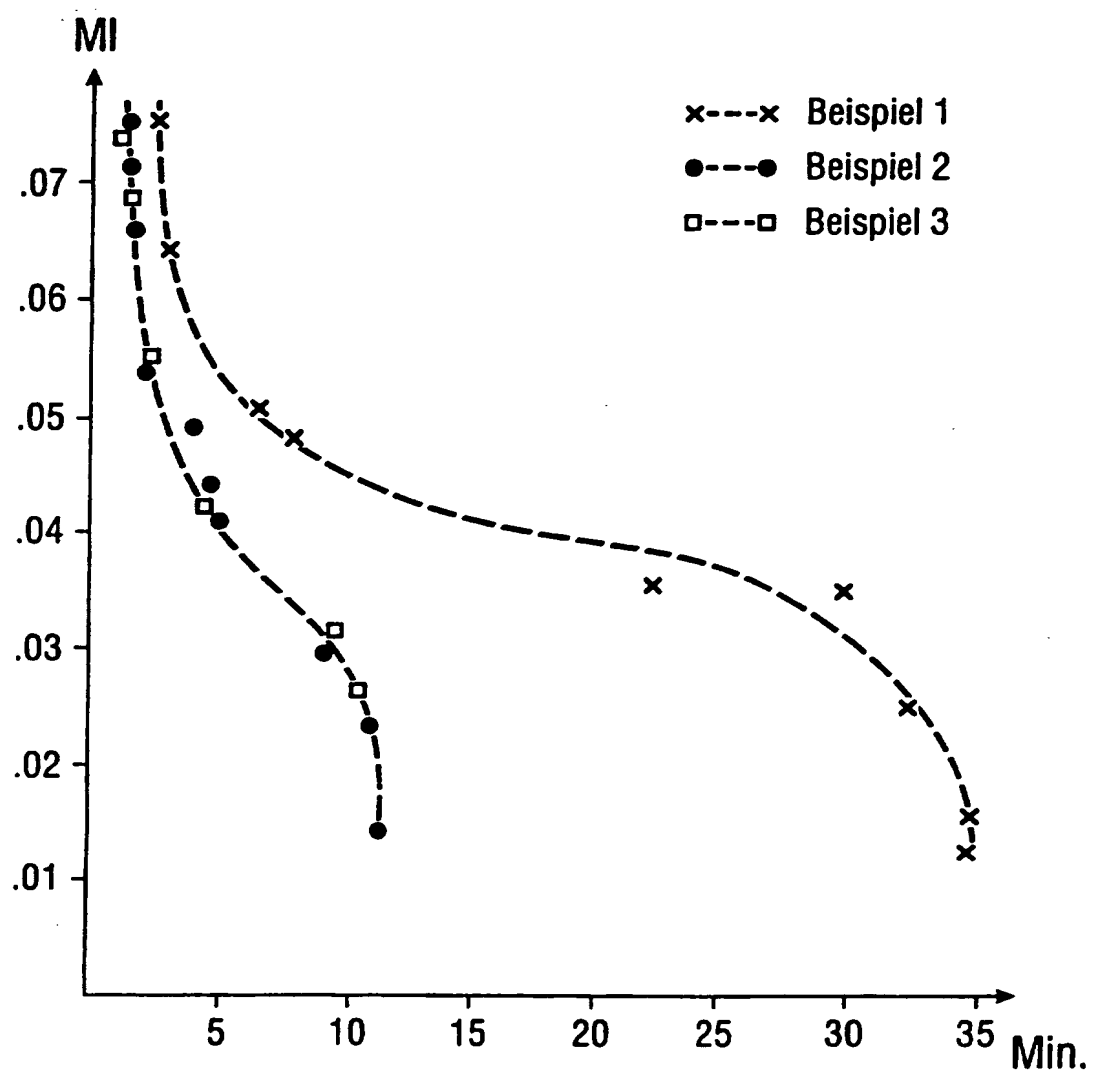
1. Teilchenförmige Wasch-, Bleich- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, enthaltend umhülltes Alkalimetallpercarbonat und übliche Wasch-, Bleich- oder Reinigungsmittelbestandteile, insbesondere silikatische Builder, mit einem O_a^* -Erhalt der Zusammensetzung nach 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte von mindestens 70 %, wobei der O_a^* -Erhalt das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des O_a -Erhalts der Zusammensetzung zum O_a -Erhalt einer in gleicher Weise gelagerten O_a -gleichen analogen Zusammensetzung mit Natriumperborat-monohydrat anstelle des umhüllten Natriumpercarbonats ist, einer Lösezeit des umhüllten Alkalimetallpercarbonats von weniger als 10 Minuten, gemessen als Lösezeit für 95 %ige Auflösung in Wasser bei 15 °C und einer Konzentration von 2 g/l Wasser, und einem Morphologieindex MI des umhüllten Alkalimetallpercarbonats von größer 0,03, wobei MI durch die Formel $MI = 0,0448 \cdot CV + 3,61 \cdot 10^6 \cdot d^{-3}$, der Variationskoeffizient CV durch die Formel $CV = \sigma/d$, die mittlere Korngröße d durch die Formel $d = \sum d_i \cdot w_i / 100$ und die Standardabweichung σ durch die Formel $\sigma = \sqrt{\sum (d_i - d)^2 \cdot w_i} / 100$ definiert sind, worin d_i für die mittlere Partikelgröße (arithmetisches Mittel zwischen zwei Sieben) der Korngrößenfraktion i und w_i für den Gewichtsanteil dieser Fraktion stehen und die Fraktionen aus der Siebung unter Verwendung von Sieben im etwa 0,1 mm-Abstand von 0,1 bis 0,8 mm und eines 1,0 mm Siebes erhalten werden.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie umhülltes Natriumpercarbonat mit einer ein- oder mehrschichtigen Umhüllung enthält, wobei die Umhüllung 1 bis 15 Gew.-% des Natriumpercarbonatkerns ausmacht.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Morphologieindex des umhüllten
Alkalimetallpercarbonats größer als 0,04 ist.
- 5 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß das umhüllte Alkalimetallpercarbonat einen durch
Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellten
Alkalimetallpercarbonatkern aufweist.
- 10 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie Natriumpercarbonat mit einer Umhüllung aus
einer oder mehreren Verbindungen aus der Reihe Soda,
Natriumbicarbonat, Alkali- und Erdalkalimetallsalze von
15 Mineralsäuren, insbesondere Na- und Mg-Sulfate,
Alkalimetall- und Erdalkalimetallsilikate,
Alkalimetallborate und -perborate enthält.
6. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 5,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß der O_2 -Erhalt der Zusammensetzung nach 8-wöchiger
Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchtigkeit
mindestens 90 % beträgt.
7. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche
25 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Lösezeit des umhüllten
Alkalimetallpercarbonats, gemessen gemäß Anspruch 1,
gleich oder kleiner 4 Minuten ist.

8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie im wesentlichen phosphatfrei ist und einen
5 alumosilikatischen Waschmittelbuilder aus der Reihe der
Zeolithe oder Schichtsilikate enthält.
9. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß sie 2 bis 50 Gew.-% umhülltes Natriumpercarbonat,
silikatische Waschmittelbuilder und zusätzlich ein oder
mehrere oberflächenaktive Stoffe und einen oder mehrere
Bleichaktivatoren, jeweils in wirksamer Menge, enthält.
10. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche
15 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie zusätzlich waschwirksame Enzyme enthält.
11. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach
einem der Ansprüche 1 bis 10, umfassend homogenes
20 Mischen von umhülltem Alkalimetallpercarbonat mit
üblichen Wasch-, Bleich- oder
Reinigungsmittelbestandteilen in einzelner oder in
vorgemischter Form,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß man teilchenförmiges umhülltes
Alkalimetallpercarbonat mit einem Morphologieindex von
größer 0,03, einer Lösezeit von kleiner 10 Minuten und
einer Aktivsauerstoffstabilität, entsprechend einem
O_a*-Erhalt der Zusammensetzung von mindestens 70 %,
30 bestimmt nach 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 %
relativer Feuchte, einsetzt, wobei der
Morphologieindex, die Lösezeit und der O_a*-Erhalt gemäß
Anspruch 1 definiert sind.

12. Umhülltes Alkalimetallpercarbonat, insbesondere
umhülltes Natriumpercarbonat, mit einem
Morphologieindex von größer 0,03 und einer Lösezeit von
weniger als 10 Minuten und einem O_a^* -Erhalt in einer
5 silikatische Builder enthaltenden
Waschmittelzusammensetzung nach 8-wöchiger Lagerung bei
30 °C und 80 % relativer Feuchte von mindestens 70 %,
wobei der Morphologieindex, die Lösezeit und der
 O_a^* -Erhalt gemäß Anspruch 1 definiert sind, geeignet
10 zur Verwendung in Zusammensetzungen gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 9.

1 / 1

**Fig. 1**

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/39 C01B15/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP,A,0 451 893 (UNILEVER) 16 October 1991 cited in the application see claims 1,10 --- | 1 |
| P,A | EP,A,0 634 482 (PROCTER & GAMBLE) 18 January 1995 see claim 1 --- | 1 |
| P,A | EP,A,0 623 553 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY) 9 November 1994 see claim 1 ----- | 1 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Δ" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 1996

Date of mailing of the international search report

19 FEBRUARY 1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-451893 | 16-10-91 | AU-B- 634045 | 11-02-93 |
| | | AU-B- 7413291 | 10-10-91 |
| | | CA-A- 2039556 | 10-10-91 |
| | | CA-C- 2039556 | 05-09-95 |
| | | JP-A- 4227693 | 17-08-92 |
| | | JP-B- 7078237 | 23-08-95 |
| | | KR-B- 9508984 | 10-08-95 |
| | | US-A- 5236613 | 17-08-93 |
| EP-A-634482 | 18-01-95 | AU-B- 7330694 | 13-02-95 |
| | | WO-A- 9502670 | 26-01-95 |
| EP-A-623553 | 09-11-94 | JP-A- 7017710 | 20-01-95 |
| | | US-A- 5462804 | 31-10-95 |
| | | JP-A- 7017703 | 20-01-95 |
| | | JP-A- 7069606 | 14-03-95 |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/39 C01B15/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C11D C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | EP,A,0 451 893 (UNILEVER) 16.Oktober 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,10 --- | 1 |
| P,A | EP,A,0 634 482 (PROCTER & GAMBLE) 18.Januar 1995 siehe Anspruch 1 --- | 1 |
| P,A | EP,A,0 623 553 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY) 9.November 1994 siehe Anspruch 1 ----- | 1 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 1996

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

19. 02. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Van Bellingen, I

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-451893 | 16-10-91 | AU-B- 634045 | 11-02-93 |
| | | AU-B- 7413291 | 10-10-91 |
| | | CA-A- 2039556 | 10-10-91 |
| | | CA-C- 2039556 | 05-09-95 |
| | | JP-A- 4227693 | 17-08-92 |
| | | JP-B- 7078237 | 23-08-95 |
| | | KR-B- 9508984 | 10-08-95 |
| | | US-A- 5236613 | 17-08-93 |
| EP-A-634482 | 18-01-95 | AU-B- 7330694 | 13-02-95 |
| | | WO-A- 9502670 | 26-01-95 |
| EP-A-623553 | 09-11-94 | JP-A- 7017710 | 20-01-95 |
| | | US-A- 5462804 | 31-10-95 |
| | | JP-A- 7017703 | 20-01-95 |
| | | JP-A- 7069606 | 14-03-95 |